

Быстрые экзотермические процессы в пористом кремнии

© С.К. Лазарук[¶], А.В. Долбик, П.В. Жагиро, В.А. Лабунюв, В.Е. Борисенко

Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники,
220027 Минск, Белоруссия

(Получена 27 декабря 2004 г. Принята к печати 12 января 2005 г.)

Установлено, что быстрое окисление слоев пористого кремния на воздухе может протекать в виде горения или взрыва пористого слоя. Горение происходит в слоях пористого кремния, пропитанных нитратом калия, при толщинах слоев менее 60 мкм, в то время как взрывные процессы наблюдаются в более толстых пористых слоях. Предполагается, что взрывные процессы развиваются по тепловому механизму за счет экспоненциального увеличения скорости реакции с ростом температуры.

1. Введение

Пористый кремний, получаемый электрохимической анодной обработкой монокристаллического кремния в растворах плавиковой кислоты, является уникальным наноструктурированным материалом, так как, выбирая режимы анодирования, можно формировать размеры пор от единиц нанометров до нескольких микрон [1,2]. Развитая внутренняя поверхность этого материала и наличие в нем наноразмерных структур определяют его необычные свойства, одним из которых является недавно обнаруженное каталитическое поддержание окислительных реакций, приводящих к горению и даже взрыву находящихся в порах реагентов [3–5]. Наряду с необычностью этих явлений их закономерности остаются неизученными.

Цель нашей работы — исследование быстрых экзотермических процессов горения и взрыва в пористом кремнии, выяснение необходимых условий для протекания этих реакций, анализ возможных механизмов их развития.

2. Эксперимент

В качестве экспериментальных подложек использовали пластины монокристаллического кремния *p*-типа проводимости, легированные бором до 10^{16} см⁻³. Пористый кремний получали электрохимическим анодированием кремниевых подложек в 48%-м водном растворе плавиковой кислоты. Анодирование проводили при плотностях тока от 10 до 100 мА/см². Время анодирования выбирали в пределах 10–60 мин для формирования пористых слоев с толщинами от 5 до 100 мкм.

Структуру и толщину формируемых пористых слоев исследовали при помощи просвечивающей электронной микроскопии. На части экспериментальных образцов слой пористого кремния подвергался пропитке в 10%-м водном растворе KNO₃ с последующей сушкой на центрифуге при комнатной температуре. Пористость исходных структур и весовую часть KNO₃ в слое пористого кремния определяли гравиметрическим методом при помощи взвешивания кремниевых подложек.

Инициирование процессов горения и взрыва в пористом кремнии осуществляли термически, механически либо электрически. Термическое инициирование образцов с предметом, нагретым до температуры 900°C. Механическое инициирование обеспечивали царапанием или уколом поверхности пористого кремния металлической иглой. Электрическое инициирование осуществлялось пропусканием импульса тока через исследуемую структуру.

Кинетику реакций горения и взрыва контролировали, регистрируя излучение света из областей пористого кремния, в которых эти реакции были инициированы. Для оптической регистрации использовали кремниевый фотодиод с последующей обработкой его сигнала цифровым осциллографом, а также видеокамеру, фиксирующую протекающие процессы со скоростью 60 кадров в секунду. Учитывая то, что фундаментальными отличиями процессов горения и взрыва являются время развития процесса и наличие ударной волны [7], в наших экспериментах процессы с фронтом нарастания излучения света более 1 мс относили к процессам горения, а процессы с временным откликом менее 1 мс классифицировали как взрыв.

3. Результаты и их обсуждение

Горение пористого кремния при термическом инициировании наблюдали при толщинах пористых слоев более 15 мкм. Оно является следствием быстрого окисления наноразмерных кремниевых структур внутри пористого слоя [6]. На рис. 1 представлена кинетика нарастания и спада интенсивности светового излучения при горении свободного от наполнителя и пропитанного KNO₃ пористого слоя толщиной 40 мкм. Если в случае чистого пористого кремния горение длится более 10 с, то в случае его пропитки KNO₃ (40–50% Si, 30–40% KNO₃) это время уменьшается до долей секунды. Процесс быстрого горения сопровождается яркой вспышкой красно-белого цвета. Ее размер со временем увеличивается, достигая максимального значения, и далее уменьшается по мере выгорания пористого материала. Важно отметить, что при быстром горении имеет место разбрасывание продуктов реакции. Исследование в оптическом микроскопе образцов после процессов горения показало

[¶] E-mail: serg@nano.bsuir.edu.by

ло, что в случае медленного горения большая часть пористого слоя остается на кремниевой подложке, в то время как после быстрого горения пористый слой на подложке практически отсутствует, что свидетельствует о его разрушении и разбрасывании в процессе реакции. Это же подтверждают микрочастицы продуктов реакции, обнаруживаемые вокруг экспериментальных образцов после завершения горения. Особо следует отметить роль KNO_3 , выполняющего роль твердого окислителя в исследуемых процессах. При окислении дисперсных материалов твердые окислители более эффективны по сравнению с газообразными из-за ограничения скорости поступления газообразного реагента через пористую наноструктуру. Именно это и является причиной различия скорости процессов горения в исследуемых образцах с пропиткой и без пропитки пористого слоя.

Исследование влияния методов инициирования на протекание процесса горения слоев пористого кремния заметного различия не показало. Наиболее интенсивно исследуемые реакции протекали в свежеприготовленных образцах. Тем не менее и после 1–2 дней хранения образцов при комнатной температуре способность материала к горению сохраняется. Однако после более длительного хранения протекание процесса горения затрудняется из-за пассивации кремниевой поверхности плотным защитным окислом.

При увеличении толщины пористого кремния от 50 до 60 мкм и более были обнаружены изменения в поведении пористых слоев, пропитанных KNO_3 . Их иллюстрируют данные, представленные на рис. 2. Кроме увеличения размеров вспышки с увеличением толщины пористого слоя важно отметить ряд новых особенностей протекания исследуемых реакций. При толщинах пористого слоя более 50 мкм реакция начинается с некоторой задержкой относительно запускающего электрического импульса и фронт нарастания вспышки соответствует миллисекундному временному диапазону. Для пористых слоев толщиной 60 мкм окислительные реакции развиваются без задержки относительно запускающего импульса, а фронт нарастания вспышки соответствует микросекундному временному диапазону. Такие же закономерности отмечены и для пористых слоев большей толщины.

Известно, что фундаментальными отличиями реакций горения и взрыва являются величина временного отклика и наличие ударной волны [7]. Так, временной отклик реакций горения находится в миллисекундном и секундном диапазонах, в то время как взрывная реакция развивается в течение нано- и микросекундных временных интервалов. На основании этого можно заключить, что в исследованных пористых слоях толщиной 60 мкм и более происходит взрыв при окислении пористого кремния, пропитанного KNO_3 . В подтверждение этого предположения следует отметить отличие звукового сопровождения исследуемых реакций. Если для слоев пористого кремния толщиной менее 60 мкм звуковое сопровождение реакции подобно приглушенному хлопку, то при больших толщинах звук становится более резким и напоминает пистолетный выстрел, что

свидетельствует о появлении ударной волны в процессе реакции. Кроме того, в случае реакций горения цвет вспышки красно-белый, а в случае взрыва цвет вспышки может быть даже бело-голубым [3], что свидетельствует о более высоких температурах в зоне реакций.

Развитие реакций быстрого окисления может происходить по двум основным механизмам: цепному либо термическому [7,8]. Наиболее общим, не накладывающим особых требований на химические свойства реагентов, является термический механизм. Суть его заключается в том, что когда в каком-то объеме количество выделяемого тепла превосходит возможности его отвода, происходит локальный разогрев этого объема, вызывающий увеличение скорости экзотермической реакции, как правило, экспоненциально зависящей от температуры, и дальнейший рост тепловыделения, что и вызывает взрыв

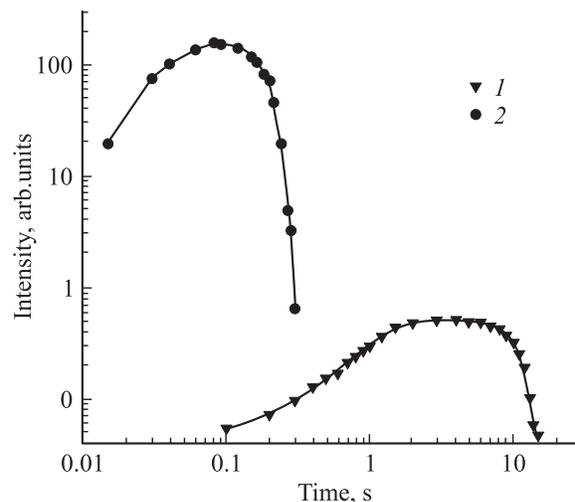


Рис. 1. Изменение интенсивности излучения света во времени при горении чистого пористого кремния (1) и пористого кремния, пропитанного KNO_3 (2). Толщина пористого слоя в обоих случаях составляла 40 мкм. Инициирование тепловое.

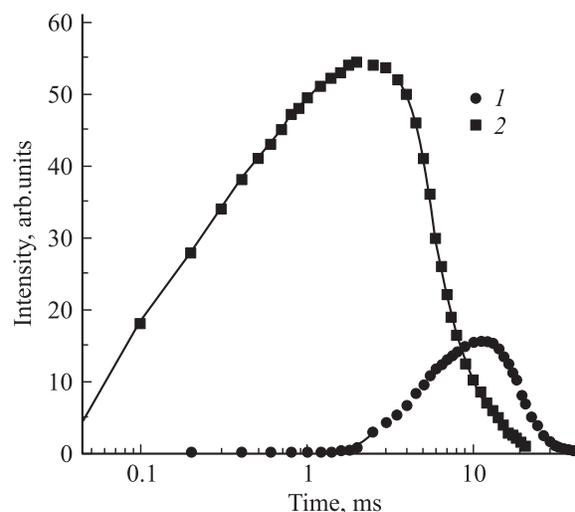


Рис. 2. Изменение интенсивности излучения света во времени при реакциях быстрого окисления слоев пористого кремния, пропитанного KNO_3 ; толщина пористого слоя, мкм: 1 — 50, 2 — 100. Инициирование электрическое.

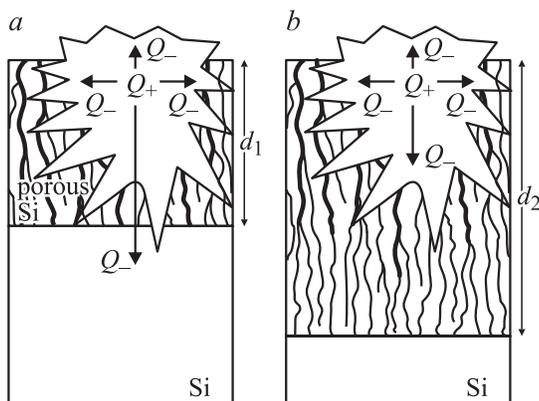


Рис. 3. Выделение и отвод тепла в пористом кремнии при быстром окислении: *a* — малые толщины пористого слоя (d_1 менее 60 мкм) — горение; *b* — большие толщины пористого слоя (d_2 более 60 мкм) — взрыв.

в таких системах. Выделение тепла во взрывообразном процессе может быть описано как

$$Q_+ = V_q A \exp(-E/RT),$$

где Q_+ — выделяемое тепло, V_q — тепловой эффект реакции, A — предэкспоненциальный множитель, E — энергия активации реакции, R — газовая постоянная, T — температура.

Учитывая то, что теплопроводность объемного монокристаллического кремния более чем на 2 порядка превышает теплопроводность пористого кремния [1], основной отвод тепла Q_- будет осуществляться в направлении кремниевой подложки. Поэтому отводимое тепло может быть рассчитано по формуле

$$Q_- = (\lambda/d)(T - T_s)S,$$

где λ — коэффициент теплопроводности, d — толщина пористого кремния, S — площадь реакции, T — температура в зоне реакции, T_s — температура окружающей среды.

Проведенные исследования позволяют предположить, что при быстрых реакциях окисления слоев пористого кремния толщиной менее 60 мкм выделяемое (Q_+) и отводимое (Q_-) тепло сбалансированы за счет эффективного теплоотвода через кремниевую подложку, тем самым обеспечивая протекание сравнительно медленных процессов горения, как это схематично показано на рис. 3, *a*. При увеличении толщины слоя пористого кремния происходит резкое снижение эффективности отвода тепла в подложку. При этом протекание окислительных реакций в таких слоях происходит с существенным дисбалансом выделяемого и отводимого тепла, что и обеспечивает локальный перегрев и, как следствие, взрыв пористого слоя (см. рис. 3, *b*).

4. Заключение

Проведенные исследования позволили определить условия протекания процессов взрыва и горения пори-

стого кремния. Пропитка пористого слоя KNO_3 приводит к значительному ускорению горения, приобретающего при определенных условиях взрывной характер. Подобное поведение наблюдается и в случае других дисперсных материалов, таких как угольная пыль или алюминиевая пудра. Однако только в случае пористого кремния удается получить взрыв в пленке толщиной несколько десятков микрон с массой взрывающегося материала менее миллиграмма. Поэтому можно говорить о получении взрыва на микронном уровне, т. е. микровзрыва. Каждый из исследуемых процессов, а именно горение и взрыв пористого кремния могут найти практическое использование при изготовлении реальных приборов. В частности, процесс горения пористого кремния может быть использован в качестве источника энергии для кремниевых микроактюаторов, а микровзрыв может быть применен как в самоуничтожающихся кремниевых чипах, так и в технологии изготовления кремниевых интегральных микросхем для разделения кремниевых пластин на отдельные кристаллы.

Список литературы

- [1] L.T. Canham. *Properties of Porous Silicon* (INSPEC, London, 1997).
- [2] V.E. Borisenko, S. Ossicini. *What is What in the Nanoworld* (Wiley-VCH, Weinheim, 2004).
- [3] D. Kovalev, V.Y. Timoshenko, N. Kunzner, E. Gross, F. Koch. *Phys. Rev. Lett.*, **87**, 68 301 (2001).
- [4] F.V. Mikules, J.D. Kirtland, M.J. Sailor. *Adv. Mater.*, **14**, 38 (2002).
- [5] А.В. Долбик, А.А. Ковалевский, С.К. Лазарук, В.А. Лабунов, Д.Н. Унучек. *Изв. Белорус. инж. акад.*, № 1(15)/4, 41 (2003).
- [6] А.А. Ковалевский, А.В. Долбик, С.К. Лазарук, В.А. Лабунов. *Изв. Белорус. инж. акад.*, № 2(18)/2, 47 (2004).
- [7] Ю. Варнатц, У. Маас, Р. Диббл. *Горение. Физические и химические аспекты, моделирование, эксперименты, образование загрязняющих веществ* (М., Физматлит, 2003).
- [8] Р. Шаль. *Физика детонации. Физика быстропотекающих процессов* (М., Мир, 1971).

Редактор Т.А. Полянская

Fast exothermic processes in porous silicon

S.K. Lazarouk, A.V. Dolbik, P.V. Jaguiro, V.A. Labunov, V.E. Borisenko

Belorussian State University
of Informatics and Radioelectronics,
220027 Minsk, Belorussia

Abstract Fact oxidation of porous silicon in air has been found to occur as a combustion or an explosion. The combustion process takes place in porous layers having the thickness lower than 60 μm , while the explosion is observed in thicker layers. The explosion process is supposed to develop via thermal overheating due to exponential increase of the reaction rate with the temperature rise.